# THERMAL RECORDING MATERIAL

Publication number: JP3049987

Publication date: 1991-03-04

Inventor: KAJIWARA AKITOSHI; ITO KAZUHIKO

Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

Classification:

- international: B41M5/337; B41M5/26; B41M5/30; B41M5/26; (IPC1-

7): B41M5/26

- european:

Application number: JP19890182294 19890718 Priority number(s): JP19890182294 19890718

Report a data error here

# Abstract of JP3049987

PURPOSE:To provide a thermal recording material imparting high developed color density and excellent in head matching properties by providing an under coat layer containing baked kaolin and kaolin in a specific ratio between a support and a thermal color forming layer. CONSTITUTION:An under coat layer containing baked kaolin and kaolin in a mixing ratio of 9:1-1:1 is provided between a support and a thermal color forming layer. By this method, heat energy applied in order to record a image can be effectively utilized in the thermal color forming layer and a thermal recording material excellent in the matching with a thermal head is obtained. In this case, when the mixing ratio of baked kaolin and kaolin in he under coat layer is lower than 1:1, refuse suppressing effect is not sufficiently developed and the thermal layer is released at the time of printing and developed color density is low and practicality is inferior. When the mixing ratio is larger than 9:1, obstruction effect lowering developed color density is contrarily generated.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-49987

®Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)3月4日

B 41 M 5/26

6956-2H B 41 M 5/18

101 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

**図**発明の名称 感熱記録材料

②特 願 平1-182294

**20出 願 平1(1989)7月18日** 

@発 明 者 梶 原 明 敏 茨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所

内

②発明者 伊藤 和彦 茨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所

内

の出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

### 明細書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

#### 2. 特許請求の範囲

染料前駆体と該染料前駆体を加熱時発色させる 顕色剤とを含有する感熱記録材料において、支持 体と感熱発色層との間に、焼成カオリンとカオリ ンの混合比が、9:1~1:1で含まれるアンダ ーコート層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

# (A) 技術分野

本発明は、感熱記録材料に関し、更に詳しくは 支持体と感熱発色層との間にアンダーコート層を 設けることにより発色濃度を改善した感熱記録材 料に関する。

## (B) 従来技術

通常、無色ないし淡色の染料前駆体と顕色剤と が熱時、溶融反応して発色することは古くから知 られており、この発色反応を記録紙に応用した例 は、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報等に開示されており公知である。 これらの感熱記録材料は計測用レコーダー、コン ピューター等の端末プリンター、ファクシミリ、 自動券売機、パーコードラベルなど広範囲に応用 されているが、最近はこれら記録装置の多様材に 対する要求品質もより高度なものとなって級小なら。 例えば、サーマルへッドの高速化に伴いるか エネルギーでも高濃度で鮮明な画像を記録できって かつスティッキング、ヘッドカス等のヘッドシグ性が良好な感熱記録材料が要求されている。

感熱記録材料の発色は、染料前駆体及び顕色剤の両方又はいずれかが、サーマルヘッドから供給される熱エネルギーによって溶解し、反応するものであるが、発色感度を向上する方法の一つとしては、染料前駆体及び顕色剤よりも低い温度で溶融し、かつ両者を溶解する能力の高い化合物でし、かの両者を溶解する能力の高い化合物が下記公報に開示されられており、種々の化合物が下記公報に開示され

ている。例えば、特開昭 4 9 - 3 4 8 4 2 号公報にはアセトアミド、ステアロアミド、m - ニトロアニリン、フタル酸ジニトリル等の含窒素化合物が、特開昭 5 2 - 1 0 6 7 4 6 号公報にはアセト酢酸アニリドが、特開昭 5 3 - 3 9 1 3 9 号公報にはアルキル化ビフェニルアルカンが開示されている。

さらに、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、パルミチン酸アライス類、2ーベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、pーベンジルビフェニル誘導体、1,2ービス(3ーメチルフェニル) エクン、2,2ービス(4ーメトキシフェノキシ) ジエチルエーテル、ビス(4ーメトキシ ) ヴェチルエーテル、ビス(4ーメトキシアニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジェステル誘導体等が開示されている。

しかしながら、近年は特にサーマルファクシミ

また、特開昭 5 6 - 2 7 3 9 4 号公報には感熱 層と原紙の間にアンダーコート 層を設けることが 提案されており、これにより強いスーパーカレン ダー処理をすることなしに小さな印加エネルギー で高濃度画像が得られ従来より高感度化可能になってきた。このアンダーコート層の塗設は支持体 の凹凸をうめてより滑らかな表面を作ることに効 り感熱塗層の塗設後の表面を平滑にすることに効

また、動的発色感度を向上する方法の一つとして、感熱発色層表面の平滑性を向上させたり、あるいは発色層中の発色反応に関与しない成分、例えば顔料やバインダーの含有量を少なくし、発色成分の濃度をあげたりする方法もある。表面の平滑性を向上させるには通常スーパーカレンダー等

果があると考えられる。しかし、アンダーコート 層の塗設により従来より高感度化が進んではきた が、近年のより一層の高感度化の要求やドット再 現性の改良要求には表面の平滑化だけを目的とし たアンダーコート層の塗設だけでは対応できなく なってきた。

さらに、かかる感熱記録材料を実用する場合の

熱伝達手段は各種あり、それぞれの目的にあった 方式が取られているが、その1つの形式として、 サーマルヘッド(ドット状の電気抵抗発熱体)に 記録信号に応じた電流パルスを通じることによっ て生じるジュール熱をサーマルヘッドに密着して 位置する感熱記録面に伝導し、発色画像を得る方 法が行われている。

通常、サーマルへッドからの熱伝導への影響はほとんど考慮する必要もないものの、熱溶融時の発色性物質を十分吸着してカス付着を改善するが、ないの効果は、顔料の油吸でのが、顔料を物理ので変化するが、顔料を物理がは吸が増大するほど、その使用を変してカス付着の改善効果が得られるため、所望の画像度の維持および向上には吸油量が大きい顔料ほど好ましい。

ところがこのような方式を実用する場合の難点 は、熱時に溶融状態にある発色物質がアンダーコ

吸油量の顔料として加熱溶融状態の感熱発色成分 (溶融発色体) がサーマルヘッド等の加熱記録機 器に固着するのを防ぐ目的で使用される。しかし、 溶融発色体がヘッド等に固着するのを防ぎ、ヘッ ドカスが発生しないようになるが、逆に焼成カオ リンが溶融発色体を吸着する結果、発色濃度が一 定のレベルで頭打ちとなり、それ以上の濃度がで ない。そこで、溶融発色体が顔料に吸着されない ように、低吸油量の顔料であるカオリンを用いた ところ、今度は印字する際にヘッドカスが著しく 多くなり、印字面の感熱層が剥離される結果、発 色濃度が著しく低くなり、とても実用に適しなか った。しかし、本発明における焼成カオリンとカ オリンを所定の混合比で用いることにより、焼成 カオリンとカオリンの各々の欠点はなくなり、溶 **融発色体と顔料との吸着、およびヘッドカスとの** バランスがよくなる結果、発色濃度が向上した。

すなわち、アンダーコート層に焼成カオリンと カオリンとを所定の混合比で含有させることによ り、画像記録のために与えられた熱エネルギーを ート層に吸着されることである。その結果感熱層 からアンダーコート層へ発色物質が吸着されるこ とにより、記録画質、濃度の低下をもたらすこと になる。

## (C)目的

本発明は、発色濃度が高く、しかもヘッドマッチング性の優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

# (D) 課題を解決するための手段

本発明によれば、染料前駆体と該染料前駆体を加熱時発色させる顕色剤とを含有する感熱記録材料において、支持体と感熱発色層との間に、焼成カオリンとカオリンの混合比が、9:1~1:1で含まれるアンダーコート層を設けたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

本発明の感熱記録材料は、支持体上に焼成カオリンとカオリンとが所定の混合比で含まれるアンダーコート層が設けられ、更にその上に感熱発色層を積層したものである。従来、アンダーコート層に用いられる顔料としての焼成カオリンは、高

有効に感熱発色層で利用することができ、しかも サーマルヘッド等とのマッチングに優れた感熱記 録材料が得られる。

本発明においては、焼成カオリンとカオリンが 9:1~1:1の混合比で含まれるアンダーコート層が設けられるが、このアンダーコート層に含 有させる焼成カオリン、又はカオリンとしては、 従来この種の感熱記録材料において公知のものが 使用される。また、ここで用いられる混合比とは、 焼成カオリンとカオリンとの各重量との比のこと である。

本発明のアンダーコート層中の焼成カオリンとカオリンの混合比は、9:1~1:1の範囲であり、特に、8:2~6:4の範囲が好ましい。該混合比が1:1より小さい場合には、カス抑制効果が十分発揮されず、印字の際に感熱層が剥離してしまい、発色濃度が低く実用に適しない。また、9:1より大きくなると逆に、発色濃度が低下する阻害効果が生じる。

また、この発明のアンダーコート層に、以下の

顔料中の一種類又は、二種類以上を適宜選択し、 併用することができる。その具体例としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸パリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機顔料の他、尿素ーホルマリン樹脂、スチレンーメタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機顔料を挙げることができる。

本発明において、カオリン並に焼成カオリン 成力を主成分とするアンダーとしては、従来公司をで使用されるパインダーとび(又はは外子エマルジョン及び、疎水性高分子とのの分子がある。即ち、アクリルをでは、スチレンラテンとリロニトリルをでは、ステンションをでは、ステンションをでは、ステンションをでは、ステンションをでは、ステンションをでは、ステンションをでは、ステンションをできませる。また、水溶性高分子としては例えば、ポリンをできます。また、水溶性高分子としては例えば、オリンをできます。また、水溶性高分子としては例えば、オリンをできます。

ラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド 系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。 このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、 以下に示すようなものが挙げられる。

- 3, 3 ビス (p ジメチルアミノフェニル) - フタリド、
- 3.3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド (別名クリスタル パイオレット)、
  - 3. 3ービス(p ジメチルアミノフェニル)
- 6 ジエチルアミノフタリド、
- 3, 3 ビス(p ジメチルアミノフェニル)
- -6-クロルアミノフタリド、
- 3, 3 ビス (p ジメチルアミノフェニル) アミノフタリド、
- 3 シクロヘキシルアミノ 6 クロルフルオラン、
  - 3-ジエチルアミノー7-クロルフルオラン、
  - 3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、
  - 3-ジエチルアミノ-7, 8-ペンズフルオラ

ビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メス、トキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メチルセルロース、メチルセルロース、ボールでは、ボリロースでは、ボリアクリルでは、ボリアクリルでは、アクリルでは、アクリルでは、スチレン/無水マレイン酸大質とは、スチレン/無水マレイン酸大質をない、ボリアクリルアミド、アクリルアミド、スチレン/無水マレイン酸大質で、スチレン/無水マレイン酸大質でルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸大質では、ボリアクリルアミド、アルカリ塩、ボリアクリルアミド、アルカリ塩、ボリアクリルアミド、アルカリ塩、ボリアクリルアミド、アルカリ塩、ボリアクリルアミド、アルカリ塩、ボリアクリルアミド、アルカリ塩、ボリアクリルアミドが挙げられる。

本発明において、感熱発色層は染料前駆体と加 熱時に該染料前駆体と反応して呈色することので きる顕色剤とを主成分として構成することができ る。

本発明に用いる染料前駆体は単独又は2種以上 混合して適用されるが、このような染料前駆体と しては、この種の感熱記録材料に適用されている ものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメ タン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オー

ン、

- 3 (N-p-トリル-N-エチルアミノ-6 -メチル-7-アニリノフルオラン、
- 3 ピリジノー 6 メチルー 7 アニリノフルオラン、
- 2-{3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、
- 3 ジエチルアミノー 6 メチルー 7 (m トリクロロメチルアニリノ) フルオラン、
- 3 ジエチルアミノー 7 (o クロルアニリノ) フルオラン、
- 3 ジプチルアミノ 7 (o クロルアニリノ) フルオラン、

3 - N - メチル - N - シクロヘキシルアミノー6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、

3 - ジェチル - 6 - アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、

3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 5 - メチル- 7 - (N, N - ジベンジルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6° -クロロ-8° -メトキシーベンゾインド リノービリロスピラン、

6' - プロモー3' - メトキシーベンゾインド リノービリロスピラン、

3 - (2' - E F D + b - 4' - b y + h y z / 7 = 2 - b - 3 - (2' - y + b + b - 5' - b D + D + D + b - b + b - b + c D + D + D + c D + D + c D + D + c

ポニルフェニルアミノ) フルオラン、

3 - ジエチルアミノー5 - メチルー7 - (α - フェニルエチルアミノ) フルオラン、

3 - ジェチルアミノ-7 - ピペリジノフルオラン、

2-2 - 0 - 3 - (N-x+n+n+3) - 7 - (p-n-3+n+2) - 7 - (p-n-3+n+2)

3 - ジエチルアミノー6 - メチルー7 - メシチジノー4'、5'ーペンゾフルオラン等。

また、本発明で用いる顕色剤としては、前記の 染料前駆体に対して加熱時に反応してこれを発色 させる種々の電子受容性物質が適用され、その具 体例を示すと、以下に示すようなフェノール性物 質、有機または無機酸性物質あるいはそれらのエ ステルや塩等が挙げられる。

ベントナイト、ゼオライト、酸性白土、活性白 土、シリカゲル、酸化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、

3 - モルホリノ - 7 - (N - プロピルートリフ ルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3 ーピロジリノー 7 ートリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3 - ジエチルアミノ - 5 - クロロー 7 - (N - ベンジルートリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、

3 ーピロジリノー7 ー (ジーp ークロルフェニル) メチルアミノフルオラン、

3 - ジエチルアミノー5 - クロロー7 - (α - フェニルエチルアミノ) フルオラン、

塩化アルミニウム、サリチル酸、3-tert-プチルサリチル酸、3.5-ジ-tert-ブチ ルサリチル酸、ジーm-クロロフェニルチオ尿素、 ジーmートリフロロメチルフェニルチオ尿素、ジ -フェニルチオ尿素、サリチルアニリド、4, 4' ーイソプロピリデンジフェノール、4, 4' ーイ ソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、 4, 4' -イソプロピリデンビス(2, 6-ジブ ロモフェノール)、4、4'ーイソプロピリデン ピス (2-メチルフェノール)、4,4'-イソ プロピリデンビス(2,6-ジメチルフェノール) 、4, 4' -イソプロピリデンビス(2 - t e r チリデンジフェノール)、4,4'ーシクロヘキ シリデンビスフェノール)、4、4'ーシクロへ キシリデンビス (2-メチルフェノール)、4tertープチルフェノール、4-フェニルフェ ノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、αーナ フトール、βーナフトール、5-ヒドロキシフタ

ル酸ジメチル、メチルー4-ヒドロキシフタル酸

ジメチル、メチルー4ーヒドロキシベンソエート、 4-ヒドロキシアセトフェノン、ノボラック形フ ェノール樹脂、2,2'ーチオビス(4,6-ジ クロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、 ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、 フロログリシンカルポン酸、4-tert-オク チルカテコール、2, 2'ーメチレンピス (4-クロロフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-x+u-6-tert-y+u-1-u)、2、2'-ジヒドロキシピフェニル、p-ヒド ロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸 プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸プチル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-クロルペンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-o-クロルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-メチルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸ーnーオクチル、安息香酸、 サリチル酸亜鉛、1-ヒドロキシー2-ナフトエ 酸、1-ヒドロキシー6-ナフトエ酸、1-ヒド ロキシー6ーナフトエ酸亜鉛、4-ヒドロキシジ フェニルスルホン、4, 2'ージフェノールスル

ホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニル スルホン、4-ヒドロキシ-4゜-ベンジロキシ ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシー4'-イ -ソプロポキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキ シー4' ーイソプチルキシジフェニルスルホン、 ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2 ーヒドキシーpートルイル酸、3,5ージーte r t ープチルサリチル酸亜鉛、3.5ージー t e rtープチルサリチル酸錫、酒石酸、シュウ酸、 マレイン酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸、 4-ヒドロキシフタル酸、ホウ酸、ピイミダゾー ル、ヘキサフェニルビイミダゾール、四臭化炭素、 メチレンビスー (オキシエチレンチオ) ジフェノ ール、エチレンピス- (オキシエチレンチオ) ジ フェノール、ビスー(4-ヒドロキシフェニルチ オエチル)ケトン、ビスー(4-ヒドロキシフェ ニルチオエチル) エーテル、キシリレンピスー (4-ヒドロキシフェニルチオエチル) エーテル

本発明の感熱発色層においては、前記染料前駆

体及び顕色剤をアンダーコート層上に塗布するために、慣用の種々のパインダーを適宜使用することができるが、その具体例としては、前記のアンダーコート層塗布において例示されたものと同様のものが挙げられる。

## (E) 実施例

次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明 する。尚、以下に示す部及び%のいずれも重量基 準である。また、塗抹量を示す値は断わりのない 限り乾燥後の塗抹量である。

#### 実施例

水

# ①アンダーコート液の調製

次の組成からなる混合物を撹拌してアンダーコート塗液として調製した。

アンシレックス (エンゲルハート社製:焼成カオリン)0~100部

プレミア S D (ジョージアカオリンカンパニー 製:カオリン)  $0 \sim 1 \ 0 \ 0$  部

スチレンプタジェン系共重合ラテックス (5 0 %水分散品) 2 4 部

MS 4 6 0 0 (日本食品製リン酸エステル化でんぷん、1 0 %水溶液) 6 0 部

52部

なお、焼成カオリンとカオリンを第1表の重量 部で混合して各分散液をアンダーコート液とした。 .

## < 第1表 >

	焼成カオリン	カオリン		
	アンシレックス	プレミアSD		
実施例1	9 0	1 0		
″ 2	8 0	2 0		
″ 3	7 0	3 0		
″ 4	6 0	4 0		
<b>″</b> 5	5 0	5 0		
比較例1	4 0	6 0		
″ 2	3 0	7 0		
<i>"</i> 3	2 0	8 0		
" 4	1 0	9 0		
<i>"</i> 5	0	100		
<i>"</i> 6	100	0		

# ②感熱塗液の調製

次の組成からなる混合物をそれぞれサンドミル で平均粒径が約1μmになるまで粉砕分散して、

(A液)と(B液)を調製した。

# (A液)

3-ジプチルアミノー6-メチルー7-アニリ ノフルオラン 4 0 部

10%ポリビニルアルコール水溶液 20部 4 0 部

# 水

# (B液)

ビスフェノールA 50部

ベンジルオキシナフタレン 50部

10%ポリビニルアルコール水溶液 50部 水 100部

次いで調製した(A液)、(B液)を用いて次 の配合で感熱塗液を調製した。

(A液)

50部

(B液)

250部

ステアリン酸亜鉛(40%分散液)

25部

10%ポリビニルアルコール水溶液 216部

# 炭酸カルシウム

50部

417部

このようにして調製した各塗液を坪量40g/ 州の原紙にメイヤーバーにて次のような塗抹量に 塗抹して感熱記録材料を作成した。

アンダーコート層

8 g / m²

感熱層

6 g / n²

このようにして作成した感熱記録材料をスーパ ーカレンダーでペックの平滑度で400~500 秒になるように処理し、G II F A X 試験機で記録 濃度、印字性、かす付着の程度を比較した。試験 機は大倉電機製(TH-PMD)でドット密度が 8 ドット/mm、ヘッド抵抗は185Ωのサーマ ルヘッドを使用し、ヘッド電圧12V、通電時間 0.10msで印字した。尚、記録濃度について はマクベスRD-918型反射濃度計にて測定し た。これらの結果を第2表に示す。

(以下余白)

#### < 第2表>

\ \mathrea{2} \mathrea{2} \ \mathrea{2} \mathrea{2} \ \mathrea{2} \mathrea{2} \ \mathr				
	発色	目視観	カス	
	濃度	察黒さ		
実施例1	1. 42	0	0	
″ 2	1.44	0	0	
<b>″</b> 3	1.46	0	0	
" 4	1.46	0	0	
<i>"</i> 5	1.44	0	0	
比較例1	1.40	Δ	Δ	
″ 2	1. 33	×	×	
″ 3	1. 21	×	×	
″ 4	1. 21	×	×	
<b>"</b> 5	1. 18	×	×	
<i>"</i> 6	1. 39	0	0	

#### 註1)目視観察黒さ

◎:非常に黒色に見える

〇:黒色に見える

△:尾引きが僅かにおこる

×:感熱層が剝離した

註2) カス

〇:カスがない

△:僅かにカスがある

×:カスが多い

焼成カオリン単独系である比較例6は、現行のものではあるが、印字による発色濃度に満足のいく黒さは得られなかった。ところが、実施例1~5では、発色濃度で、僅かな差ではあるが、目視による黒さにおいては差が認められた。特に、実施例2~4については格段の差が認められた。

.......

また、カオリン単独系である比較例1を含めた 比較例2~6においては、カオリン添加量が増加 するほど、ステッキングが発生し、さらに、印字 によるカスが感熱ヘッドに付着することにより、 感熱層が剥離してしまい、とても実用には適しな い。

# (F) 効果

本発明の感熱記録材料は、発色濃度が高く、しかもヘッドマッチング性 (ヘッドカス等) に優れた感熱記録材料である。